



⑫^A Terinzagelegging ⑪ 8602985

Nederland

⑬ NL

-
- ⑤⁴ **Werkwijze voor het reinigen van met organische stoffen verontreinigde grond alsmede inrichting, geschikt voor het uitvoeren van een dergelijke werkwijze.**
 - ⑤¹ Int.Cl⁴.: B09B 3/00, C02F 3/02.
 - ⑦¹ Aanvrager: Rijkslandbouwniversiteit Wageningen te Wageningen.
 - ⑦⁴ Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
 NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
 Joh. de Wittlaan 15
 2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②¹ Aanvraag Nr. 8602985.
 - ②² Ingediend 24 november 1986.
 - ③² --
 - ③³ --
 - ③¹ --
 - ③² --

**WITH TRANSLATION
ATTACHED**

-
- ④³ Ter inzage gelegd 16 juni 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het reinigen van met organische stoffen verontreinigde grond alsmede inrichting, geschikt voor het uitvoeren van een dergelijke werkwijze.

- 5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het reinigen van met organische stoffen verontreinigde grond.

Aan het biotechnologisch reinigen van grond, welke met organische stoffen van velerlei aard en eigenschappen is verontreinigd wordt in veel geïndustrialiseerde landen een hoge prioriteit gegeven. De aan
10 fysisch-chemische behandelingsmethoden verbonden kosten zijn namelijk vaak hoog en leveren veelal grondsystemen af, welke voor gedurende lange tijd niet geschikt zijn voor agrarische of recreatieve doeleinden. Daarentegen heeft het bovengenoemde biotechnologisch reinigen het voordeel, dat het een zogenaamde "milde" behandelingsmethode is, waarbij de ecologische
15 gische waarde van de te zuiveren grond op een zo hoog mogelijke waarde wordt gehouden en het kostenaspect ervan in vergelijking met dat van de energieintensieve fysisch-chemische behandelingsmethoden aanvaardbaar kan worden geacht.

Meer in het bijzonder is uit de stand der techniek als biologisch
20 reaktorsysteem het z.g. "land-farming" bekend, welk type reaktorsysteem eenvoudig en betrekkelijk goedkoop in uitvoering is (Veerkamp W., en Zewald C.A., Land + Water - nu/Milieutechniek, oktober 1985 en Zewald C.A. et al, PT/Civiele Techniek 39 (1984) nr.6 en het boek "Petroleum Microbiology", R.M. Atlas (ed.), Macmillan Publishing Company, New York,
25 1984) blz. 569-570.

Volgens deze "land-farming"-methode wordt verontreinigde grond gelijkmatig over een plastic folie uitgespreid in de open lucht of met een plastic folie bedekt. Gewoonlijk wordt het drainagewater van het systeem verzameld en, indien nodig, behandeld. Actieve microorganismen, welke in
30 staat zijn de organische verontreinigingen af te breken, kunnen reeds in de verontreinigde grond aanwezig zijn of kunnen daaraan worden toegevoegd. Voor het optimaliseren van de behandelingsomstandigheden kan de grond worden bebouwd, het oppervlak van de verontreinigde grond van een vegetatie worden voorzien en het watergehalte en de temperatuur ervan
35 worden geregeld. Het voordeel van een dergelijk systeem zijn de daaraan verbonden geringe kosten. Een belangrijk nadeel van deze methode is echter de variabele betrouwbaarheid gezien de problemen aangaande het regelen/beheersen van de bodeminhomogeniteiten en de behandeling ervan alsook de ecologische parameters.

40 Een tweede systeem omvat het composteren van verontreinigde grond

8602985

(Zewald C.A. et al. PT/Civiele Techniek 39 (1984) nr.6. De belangrijkste verschillen met de bovenbeschreven "land-farming"-methode zijn een verhoogde temperatuur en een grotere bewerkingsintensiteit. Het voordeel van dit laatstgenoemde systeem lijkt te zijn gelegen in een verhoogde biodegradatiesnelheid maar het voornaamste nadeel is echter weer gelegen in de problemen aangaande het regelen/beheersen van de bodeminhomogeniteiten. Een extra nadeel kan het eventueel vervluchtigen van de in de verontreinigde grond aanwezige organische stoffen zijn bij de toegepaste verhoogde temperatuur, wat weer in luchtverontreinigingsproblemen resulteert.

Als karakteristiek voorbeeld van een tamelijk moeilijk uit verontreinigde grond te verwijderen stof wordt hexachloorcyclohexaan (HCH) genoemd. Het is namelijk gebleken dat aanzienlijke hoeveelheden HCH nog steeds in hoge concentraties in grond aanwezig zijn, die 30 jaar geleden door een chemische fabriek is verontreinigd (Slange, J., M.S. Thesis, LH Wageningen, 1984). Alhoewel aangetoond is dat HCH biodegradeerbaar is met behulp van gemengde en zuivere microorganismecultures (Hill en McCarty, Water Pollution Control Federation Meeting, Kansas City, 1966; Haider, K., c.s. Arch. Microbiol. 104, 1975, blz. 113-121 en Tu, C.M., Arc. Microbiol. 108, 1976, blz. 259-263) blijkt de microbiële omzetting van HCH in een natuurlijke omgeving sterk te worden beperkt door niet-ideale omstandigheden.

Gevonden werd een semi-continue of ladingsgewijs uitgevoerde werkwijze, welke de voordelen van de eenvoud van het "land-farming"-systeem zonder de nadelen ervan aangaande de beperkte regelbaarheid bezit. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het reinigen van met organische stoffen verontreinigde grond, waarbij de verontreinigde grond continu door verkleining van de gronddeeltjes wordt gehomogeniseerd en in beweging gehouden, tijdens welke bewerking de verontreinigde grond bloot staat aan de inwerking van microorganismen, welke de organische stoffen kunnen afbreken. Bij voorkeur past men de procesomstandigheden zodanig aan, dat voor de microorganismen optimale omstandigheden worden verkregen. Voorbeelden van dergelijke gunstige omstandigheden zijn een temperatuur in bijvoorbeeld het traject van 20-30°C, en het toevoegen aan de verontreinigde grond van voor een aerobe microbiële omzetting benodigde hoeveelheid lucht (zuurstof) van bij voorkeur meer dan 5 vol.% alsook benodigde hoeveelheid water of eventueel voor de microorganismen benodigde voedingsstoffen, zoals N en P in de vorm van ammoniak en fosfaat.

Door het homogeniseren van de verontreinigde grond worden de daarin

aanwezige klonten en dergelijke sterk verkleind. In dergelijke grond zijn ook de aanwezige verontreinigingen zo homogeen mogelijk verdeeld en is de toegankelijkheid ervan voor microorganismen, welke in staat zijn deze verontreinigingen af te breken, optimaal. Onder andere is door de
5 verspreiding van de verontreinigingen over de totale hoeveelheid grond tevens de toxiciteit van de verontreinigingen, welke bij niet-gehomogeniseerde grond veelal geconcentreerd aanwezig zullen zijn, sterk afgenomen, zodat vaak nu pas de inwerking van microorganismen goed mogelijk is.

10 Door het instellen van optimale condities voor de betreffende microorganismen is enerzijds een optimale groei van de microorganismen en anderzijds een optimale afbraak van de verontreiniging(en) mogelijk. Op grond van de optimale groei van de microorganismen zullen deze zich
15 namelijk in aantal sterk vermeerderen zodat een zeer snelle afbraak van de organische verontreiniging(en) optreedt. Deze afbraak is in vergelijking met die van de bovenbesproken bekende methoden ("land-farming" en compostering) qua snelheid bijzonder goed te noemen.

Vanwege de zeer goede homogenisering van de verontreinigde grond, welke tijdens de behandeling (nagenoeg) continu wordt voortgezet, is de
20 massatransport-factor niet meer de beperkende factor zoals bij de bovengenoemde bekende methoden.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding maakt men gebruik van reeds in de bodem aanwezige microorganismen of men ent, indien nodig, de verontreinigde grond met (in een laboratorium) gekweekte bodemmicroorganis-
25 men of actief slib e.d.. Op deze wijze verkrijgt men gereinigde grond, welke in ecologisch opzicht aanvaardbaar en mogelijkerwijs waardevol is. Een belangrijk voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is het volledig ontbreken van bijprodukten, welke vaak bij de fysisch-chemische behandelingssystemen worden verkregen.

30 Als voorbeelden van organische verontreinigingen, welke door microorganismen kunnen worden afgebroken, kunnen de in de onderstaande Tabel A opgenomen stoffen met de daarbij behorende microorganismen worden genoemd.

T A B E L A

Stoffen	Organismen	Conditie ^{a)}
Koolwaterstoffen (aardolie)	bodem-, water- en zee-organismen zoals <u>Pseudomonas</u> , <u>Achromobacter</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Micrococcus</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Vibrio</u> , <u>Acinobacter</u> , <u>Brevibacterium</u> , <u>Candida</u> , <u>Trichosporon cutaneum</u> , <u>Cunninghamella</u> , <u>Flavobacterium</u> , <u>Corynebacterium</u> , <u>Mycobacterium</u> , <u>Cladosporium</u> , <u>Aspergillus</u> , <u>Penicillium</u>	ae
Vertakte alkanen	<u>P.aeruginosa</u> , <u>Corynebacterium</u> , <u>Brevi- bacterium</u>	ae
Cyclische alifatische koolwaterstoffen	<u>Pseudomonas</u> , bodem-microorganismen, gemengde cultuur van <u>Mycobacterium</u> en <u>Arthrobacter</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Acinetobacter</u>	ae
Aromatische koolwater- stoffen	Bodem-microorganismen, <u>Pseudomonas</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Candida</u>	ae
Polycyclische aroma- tische koolwaterstoffen	<u>Pseudomonas</u> , <u>Flavobacterium</u> , alsook verscheidene gisten, fungi en algen	ae
N-butylbenzeen, n-propylbenzeen	<u>Pseudomonas</u>	ae
Fenol, toluen, cresolen	<u>Trichosporon cutaneum</u>	ae
Fenol, cresolen	<u>Bacillus stearothermophilus</u>	ae
Fenol, benzoaat	anaerobe microorganismen	an
Fenol, benzoaat, cresolen, monohydroxy- benzoaten	anaeroob slib, <u>Moraxella</u> , <u>Pseudomonas</u>	an
Benzoaat, hydroxy- benzoaten	<u>Rhodopseudomonas</u>	an
Ftalaat-esters	<u>Pseudomonas acidovorans</u> , verschei- dene bodem-microorganismen	ae
Ftalaat-esters en ftaalzuren	<u>Micrococcus</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Pseudomonas</u>	ae

(Tabel A vervolg)		
Stoffen	Organismen	Conditie ^{a)}
Ftaalzuren	Gemengde cultures	an
Trichloormethaan, broomdichloormethaan, dibroomchloormethaan, tribroommethaan	Actief slib, grondwater	an
Dichloormethaan	Gemengde cultuur, <u>Pseudomonas</u> , <u>Hyphomicrobium</u> , actief slib	ae
3-Chloorbenzoesaat, 4-chloorbenzoesaat, 4-chloorfenol, 3-5-di- chloorbenzoesaat, 4-fluor- benzoesaat	<u>Pseudomonas</u>	ae
2-Fluorbenzoesaat	<u>Pseudomonas</u> , <u>Alcaligenes</u>	ae
4-Fluorbenzoesaat	<u>Pseudomonas</u>	ae
2-Chloorfenol, 4-chloorfenol, 2,4-di- chloorfenol, 2,6-di- chloorfenol, 2,4,6-tri- chloorfenol	Bodemorganismen, <u>Pseudomonas</u> , <u>Alcaligenes</u>	ae
Pentachloorfenol	Gemengde cultuur	ae
1,2,3- en 1,2,4-Tri- chloorbenzeen	Bodemorganismen, gemengde cultuur	ae
Monochloorbenzoesaten, 3,4-dichloorbenzoesaat	Sewage	ae
2-,3-,4-Chloorbenzo- aat, 2-,3-,4-Iodoben- zoesaat, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dichloorbenzoesaat, en 2,3,6-Trichloorbenzoesaat	Methanogene consortia	an
2,4-Dichloorfenoxy- acetaat, 3-methyl-4- chloorfenoxyacetaat	<u>Achromobacter</u> , <u>Flavobacterium</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Pseudomonas</u>	ae
Chloorfenoxybutyraten	<u>Nocardia opaca</u>	ae

(Tabel A vervolg)

Stoffen	Organismen	Conditie ^{a)}
2,4,5-Trichloorfenoxycetaat	<u>Pseudomonas cepacia</u>	ae
DDT	Verscheidene bacteriën, fungi en algen; <u>Pseudomonas</u> en <u>Fusarium</u>	an(ae)
Lindaan (gamma-HCH)	Bodem-ecosystemen, bodem micro-organismen; <u>Pseudomonas</u> , <u>Clostridium</u>	ae,an
Aldrin	Bodemmicroorganismen	ae
Dieldrin	<u>Pseudomonas</u> , <u>Bacillus</u> , <u>Trichoderma</u> <u>Arthrobacter</u> , <u>Nocardia</u> , bodem-organismen	ae
2,2-Dichloorpropionaat	<u>Pseudomonas</u>	ae
Chlooracetaat, fluoracetaat	<u>Pseudomonas</u> , <u>Moraxella</u>	ae
Parathion	<u>Pseudomonas</u> , gemengde cultures	ae
Triazinen	<u>Pseudomonas</u> , <u>lebsiella</u>	ae
Fenylurea	<u>Bacillus</u> , <u>Fusarium</u>	ae
Carbamaten	Verscheidene microorganismen	ae
Dioxinen, b.v. dibenzop-dioxine, 1- en 2-chloordibenzo-p-dioxine, 2,3-, 2,7- en 2,8-dichloordibenzo-p-dioxine	<u>Beyerinckia</u>	ae
TCDD	Verscheidene microbiële cultures	ae
Gechloreerde bifenylen	<u>Alcaligenes</u> , <u>Acinetobacter</u> , <u>Achromobacter</u> , actief slib	ae

(Tabel A vervolg)

<u>Stoffen</u>	<u>Organismen</u>	<u>Conditie^{a)}</u>
----------------	-------------------	------------------------------

Cyaniden	<u>Bacillus, Chromobacterium,</u> <u>Stemphilium, actief slib</u>	ae
----------	--	----

Nitrilen, b.v. aceto- nitrile, propionitrile en acrylonitrile	<u>Pseudomonas, Corynebacterium,</u> <u>Nocardia, Brevibacterium</u>	ae
---	---	----

a) ae = aeroob; an = anaeroob

De werkwijze volgens de uitvinding wordt in een bioconversie-reactor uitgevoerd, die gekenmerkt wordt door een container, welke voorzien is van ten minste een als vul- en losopening dienst doende losneembare deksel alsook van een reeks keerschotten, welke op de binnenwand van de container zijn aangebracht en waarbij de keerschotten aan de van de containerwand afgekeerde zijde de vorm van snij- of steekorganen bezitten alsmede van een aandrijfinrichting, welke dient voor het roteren van de container.

Een uitvoeringsvorm van een voor het uitvoeren van de werkwijze volgens de uitvinding toe te passen reactor wordt in fig. 1 weergegeven. Meer in het bijzonder wordt deze reactor gekenmerkt door een cilindervormige container (1), voorzien van ten minste een als vul- en losopening dienst doende losneembare deksel (2) alsook van een spiraalvormige reeks keerschotten (3), aangebracht op de binnenwand van de container. Deze container omvat voorts toevoeropeningen (4) resp. (5) voor het toevoeren van water, lucht, chemische toevoegsels e.d.. Bovendien zijn deze openingen eveneens geschikt voor het trekken van monsters, zodat de voortgang van het proces op adequate wijze kan worden gevolgd. Voorts is de reactor volgens de uitvinding voorzien van een aandrijfinrichting (6), welke dient voor het roteren van de cilindervormige container om de longitudinale as.

Fig. 2 illustreert een zijaanzicht van een keerschot (3), dat aan de van de containerwand afgekeerde zijde een mesvorm (7) bezit en bovendien aan ten minste een zijde voorzien is van vleugelachtige organen (8).

In fig. 3 wordt een bovenaanzicht van een deel van het keerschot (3) geïllustreerd, waarbij duidelijk de vleugelvormige organen (8) zijn afgebeeld.

Met betrekking tot de afmetingen van de reactor volgens de uitvinding wordt opgemerkt, dat deze al naar gelang de gewenste capaciteit groot of klein kan zijn. De in de container aanwezige keerschotten bezitten een aan de inwendige diameter van de container afhankelijke hoogte welke bij voorkeur 5-20% van de inwendige containerdiameter bedraagt. Met voordeel bedraagt de hoogte van de keerschotten ongeveer 10% van de inwendige diameter van de container. De bovenzijde van de keerschotten is met voordeel uitgevoerd in de vorm van messen of een zaag waarbij de hoogte van de mesvormige punten een waarde van ongeveer $d/25$ bezit (d = inwendige diameter van de container). De aan de zijkant van de keerschotten aangebrachte vleugelvormige organen welke voor het optimaal mengen van de verontreinigde grond dienen, bezitten een lengte van onge-

veer d/10 en zijn onder een hoek van 10-45° met voordeel ten opzichte van de containerwand aangebracht. De spoed van de keerschottenspiraal bedraagt ongeveer 0,5-2 m/360°, bij voorkeur ongeveer 1 m/360°.

De bovengenoemde maten voor de afmetingen resp. uitvoeringen van de keerschotten en daarop aangebrachte organen voor het optimaal mengen en verkleinen van de verontreinigde grond kunnen, indien nodig of gewenst, aan de eigenschappen van de te reinigen grond aangepast worden.

De gunstige resultaten van de werkwijze volgens de uitvinding resp. het gebruik van de bovenbesproken reactor volgens de uitvinding worden aan de hand van de in de voorbeelden I-III aangeduide fig. 4-7 nader toegelicht.

VOORBEELD I

In fig. 4 wordt de afbraaksnelheid voor hexachloorcyclohexaan (HCH) in verontreinigde grond bij een temperatuur van 30°C voor de land-farming-methode en de werkwijze volgens de uitvinding weergegeven. Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt de verontreinigde grond in een gesloten container in beweging gehouden en mede door verkleinen van de gronddeeltjes gehomogeniseerd. Inzake de parameters van de beide processen wordt naar de onderstaande Tabel B verwezen.

TABEL B

Parameters	Reactor Systeem	Land-farming-systeem
25 Hoeveelheid behandelde grond	Kilo's	Kilo's
Vochtgehalte	suspensie van 100 g droge stof/l	20 vol.%
Zuurstofgehalte	22 vol.% (lucht)	22 vol.% (lucht); lagere grondlagen kunnen een lager zuurstofgehalte bezitten.
30		

Uit deze fig. 4 kan worden afgeleid, dat met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding het HCH in een periode van 20-30 dagen volledig is verwijderd. In vergelijking met de eveneens in fig. 4 weergegeven afbraaksnelheid van HCH voor het land-farming-systeem blijkt, dat met behulp van de werkwijze volgens de uitvinding een aanzienlijk beter resultaat wordt bereikt.

40 VOORBEELD II

In fig. 5 wordt overeenkomstig de in voorbeeld I beschreven wijze

de omzettingssnelheid van HCH bij de voor Nederlandse begrippen meer realistische temperatuur van 10°C weergegeven. Ten aanzien van fig. 4 blijkt dat de omzettingssnelheid van HCH voor beide systemen aanzienlijk is afgenomen. Echter is de werkwijze volgens de uitvinding veruit superieur ten opzichte van het "land-farming"-systeem.

Uit het bovenstaande blijkt tevens, dat voor het afbreken van HCH een gemiddelde temperatuur van meer dan 10°C noodzakelijk is. Een dergelijke temperatuurregeling kan gemakkelijk in een reactor volgens de uitvinding worden gerealiseerd. Op grond hiervan kan derhalve worden gesteld, dat de werkwijze volgens de uitvinding, uitgevoerd in een reactor volgens de uitvinding, veruit superieur is ten aanzien van het land-farming-systeem.

VOORBEELD III

In de fig. 6 en 7 wordt naast een hoge homogenisatiegraad en een temperatuur van 30°C de invloed van andere parameters zoals redox-omstandigheden, d.w.z. de hoeveelheid zuurstof, aanwezig in de verontreinigde grond (zie fig. 6; zuurstofgehalte van 22 vol.% voor de aerobe microorganismen en 0 vol.% voor de anaerobe microorganismen), alsook het toevoegen van allerlei typen microorganismen (zie fig. 7; zuurstofgehalte van 22 vol.% voor de aerobe microorganismen en 0 vol.% voor de anaerobe microorganismen) weergegeven. Uit deze fig. 6 en 7 kan worden afgeleid, dat voor een succesvolle reiniging van verontreinigde grond dergelijke parameters van belang zijn. Duidelijk is in dit verband, dat het regelen resp. beheersen van dergelijke parameters makkelijker gaat in een reactor volgens de uitvinding dan bij een land-farming-systeem.

Ter illustratie worden in de onderstaande Tabel C enkele optimale omstandigheden voor de HCH-degradatie weergegeven.

TABEL C

30

Parameters		Waarde
Temperatuur		20-30°C
Zuurstofgehalte		10-20 vol.% (lucht)
35 Watergehalte		40-60 vol.%

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het reinigen van met organische stoffen veront-
reinigde grond met behulp van microorganismen, met het kenmerk, dat men
5 de verontreinigde grond continu onder verkleining van de gronddeeltjes
homogeniseert en in beweging houdt waarbij de grond aan de inwerking van
microorganismen, welke deze organische stoffen kunnen afbreken, wordt
blootgesteld.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de
10 procesomstandigheden voor de microorganismen optimaliseert.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men de ver-
ontreinigde grond op een temperatuur in het traject van 20-30°C ver-
warmt.

4. Werkwijze volgens conclusie 2 of 3, met het kenmerk, dat men aan
15 de verontreinigde grond de voor een aerobe microbiële omzetting optimale
hoeveelheid zuurstof toevoert.

5. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 2-4, met het
kenmerk, dat men aan de verontreinigde grond de voor de microbiële om-
zetting optimale hoeveelheid water toevoegt.

20 6. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 2-5, met het
kenmerk, dat men aan de verontreinigde grond voedingsstoffen voor de
microorganismen zoals stikstof en fosfor in de vorm van bijvoorbeeld
ammoniak en fosfaat toevoegt.

7. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-6, met het
25 kenmerk, dat men de verontreinigde grond met extra cultures van bodem-
microorganismen ent.

8. Bioconversie-reactor, gekenmerkt door een container, voorzien
van ten minste een als vul- en losopening dienst doende losneembare dek-
sel alsmede van een reeks keerschotten, aangebracht op de binnenwand van
30 de container, welke keerschotten aan de van de containerwand afgekeerde
zijde de vorm van snij- of steekorganen bezitten alsmede door een aan-
drijfinrichting, geschikt voor het roteren van de container.

9. Reactor volgens conclusie 8, gekenmerkt door een horizontale
cilindervormige container (1) voorzien van ten minste een als vul- en
35 losopening dienst doende losneembare deksel (2) alsook van een spiraal-
vormige reeks keerschotten (3), aangebracht op de binnenwand van de con-
tainer, welke keerschotten aan de van de containerwand afgekeerde zijde
de vorm van snij- of steekorganen bezitten alsmede door een aandrijfin-
richting (6) geschikt voor het roteren van de container om de longitudi-
40 nale as.

10. Reactor volgens conclusie 8 of 9, gekenmerkt doordat de daarin aanwezige keerschotten (3) voorzien zijn van mesvormige punten (7).

11. Reactor volgens een of meer der conclusies 8-10, gekenmerkt doordat de in de container aanwezige keerschotten (3) aan ten minste een zijde, nagenoeg loodrecht op het keerschot van een vleugelvormig orgaan (8) zijn voorzien.

12. Reactor volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het vleugelvormige orgaan (8) onder een hoek van 10-45° ten opzichte van de containerwand zijn aangebracht.

10 13. Reactor volgens een of meer der conclusies 8-12, met het kenmerk, dat de hoogte van het keerschot een waarde van 5-20% van de inwendige containerdiameter, de hoogte van het mespunten (7) een waarde van 2-10% van de inwendige containerdiameter en de lengte van het vleugelvormige orgaan (8) een waarde van 5-15% van de inwendige containerdiameter bedraagt.

15 14. Reactor volgens een of meer der conclusies 8-13, met het kenmerk, dat de containerwand voorzien is van monster/toevoeropeningen (4) en (5).

fig-1

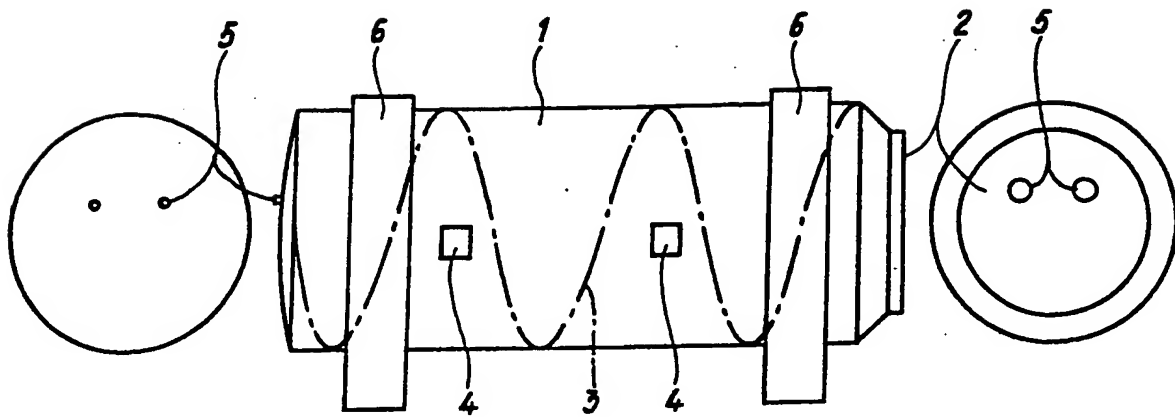


fig-2

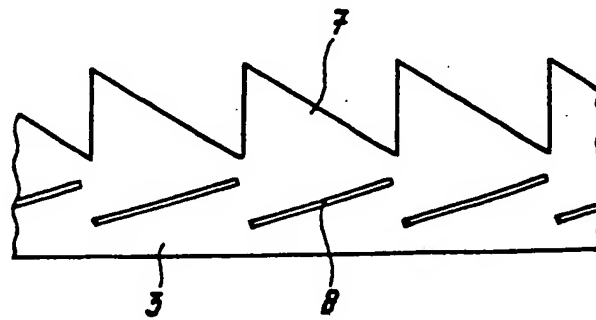


fig-3

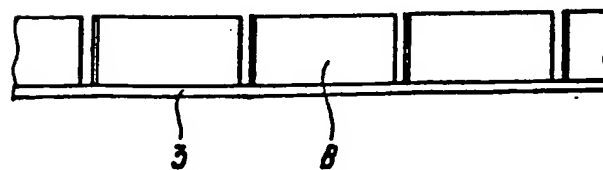


fig-4

MINERALISATIE VAN HCH IN EEN SLURRY- EN GRONDSYSTEEM BIJ 30°C

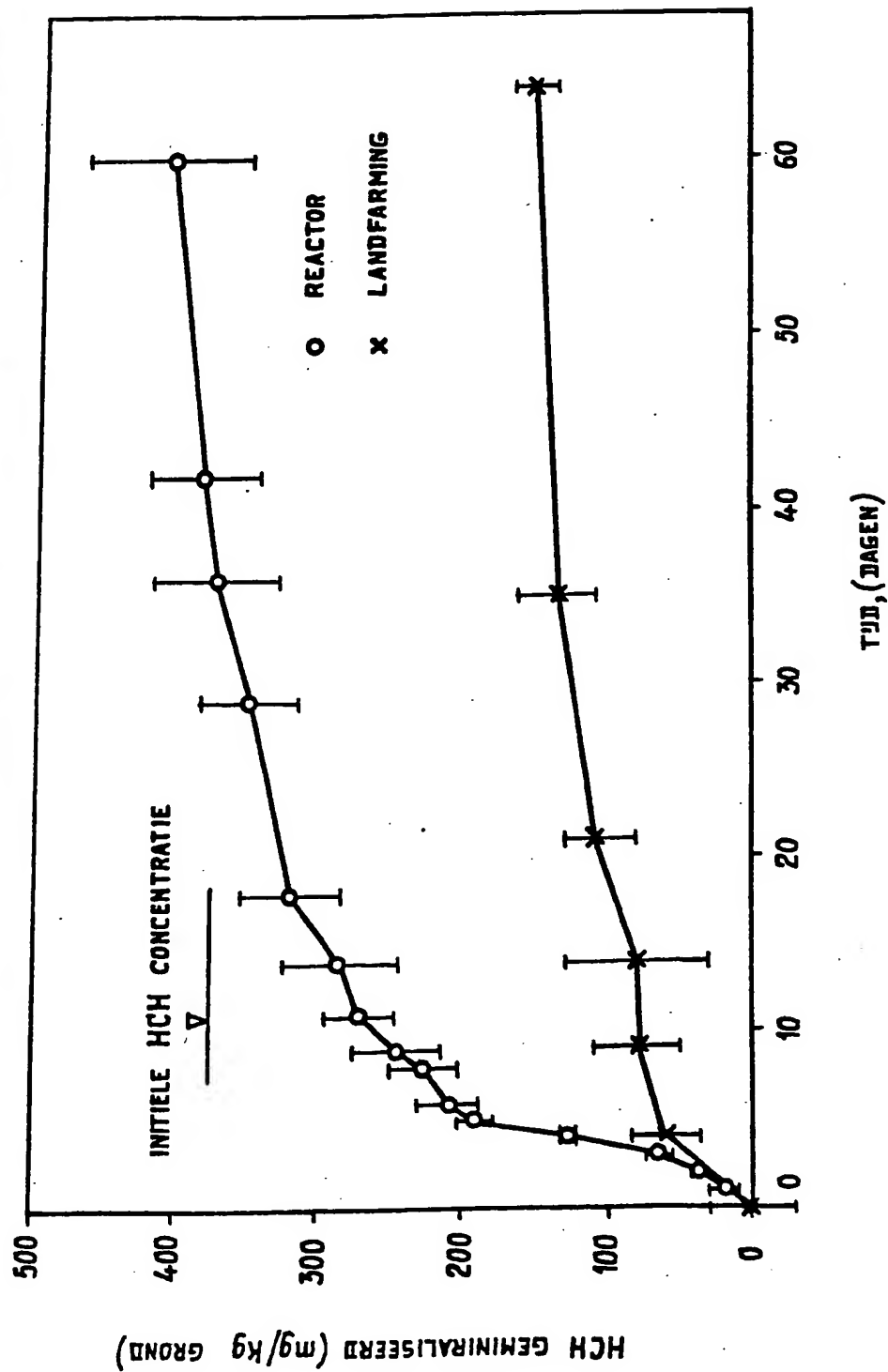


fig-5

MINERALISATIE VAN HCH IN EEN SLURRY- EN GRONDSYSTEEM BIJ 10°C

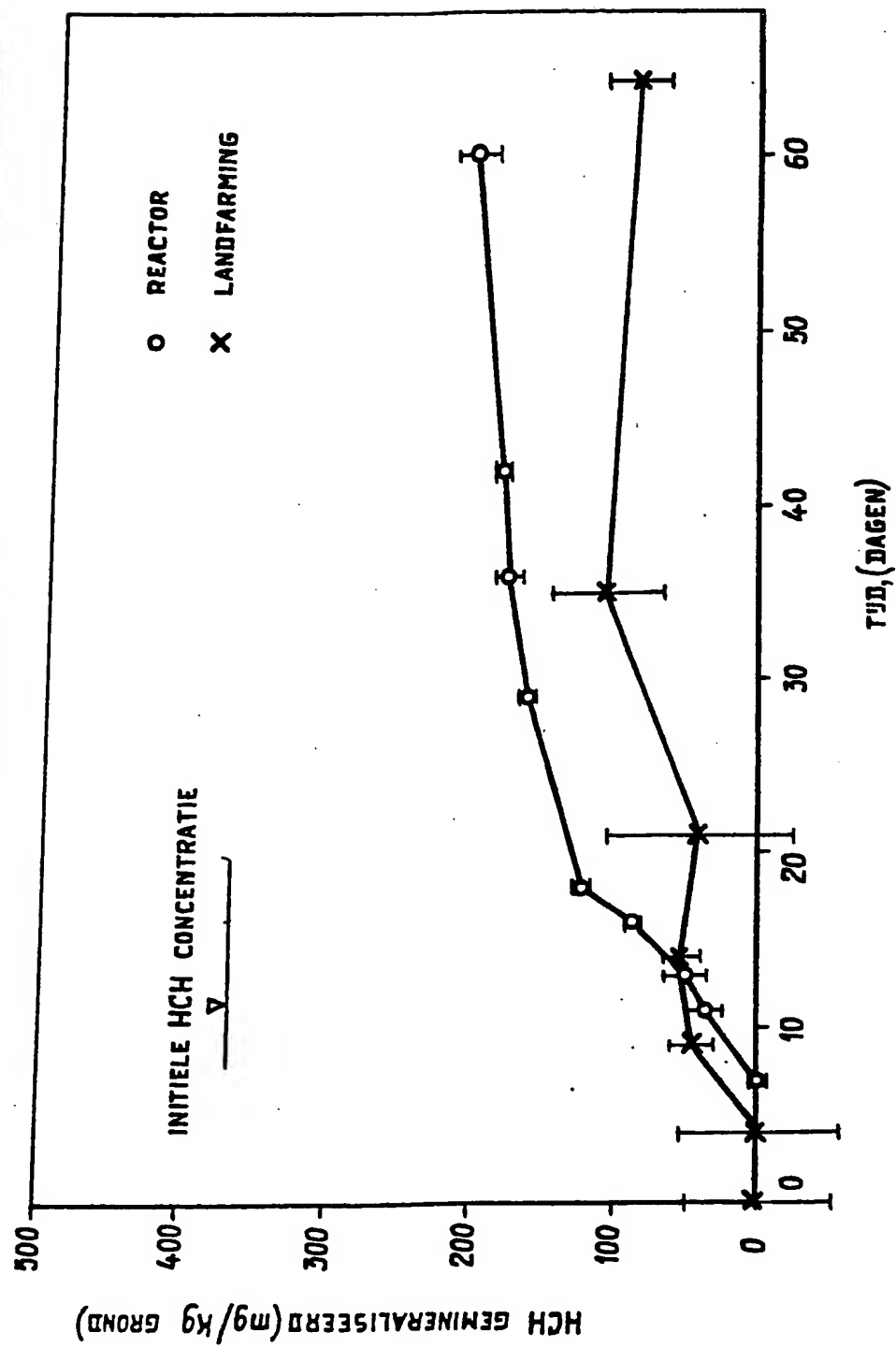


fig-6

8602985

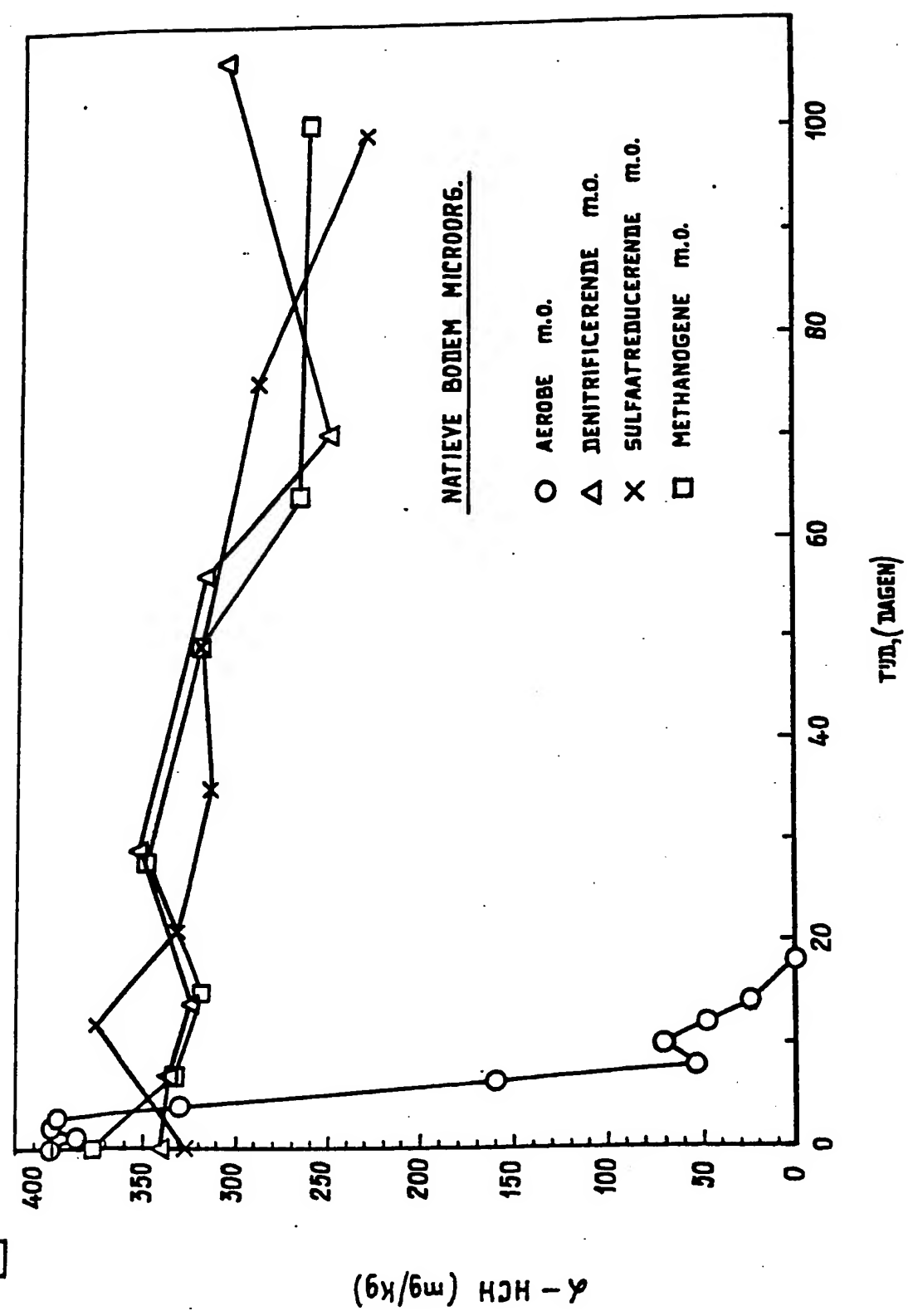
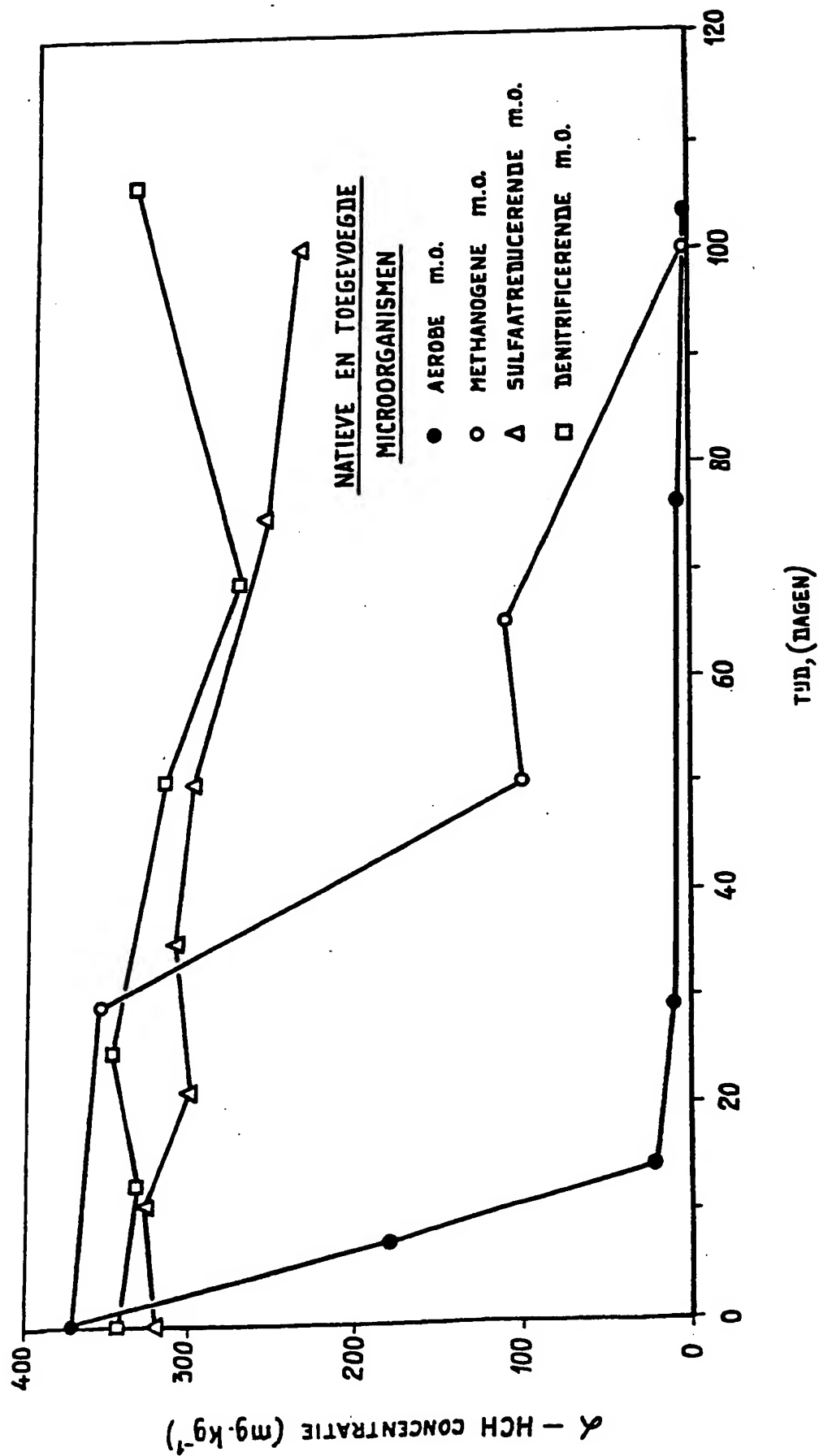


fig-7



Patent Office

(12) Laid-Open Specification

(11) 8602985

Netherlands

(19) NL

(54) **Process for purifying soil contaminated with organic substances, and also apparatus suitable for carrying out said process**

(51) Int. Cl.⁴: B09B3/00, C02F3/02

(71) Applicant: Rijkslandbouwuniversiteit Wageningen te Wageningen [Dutch National Agricultural University of Wageningen, Wageningen]

(74) Agent: G. F. van der Beek, engineer, et al.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU [Dutch Patent Office]
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR The Hague

(21) Application no. 8602985

(22) Filing date: November 24, 1986

(32) — —

(33) — —

(31) — —

(62) — —

(43) Date laid open to public inspection: June 16, 1988

The documents attached to this sheet are copies of the originally submitted description with claim(s) and any drawing(s).

Process for purifying soil contaminated with organic substances, and also apparatus suitable for carrying out said process

The invention involves a process for purifying soil contaminated with organic substances.

In many industrialized countries, a high priority has been given to the biotechnological purification of soil which has been contaminated with organic substances of many different types and properties. The costs associated with physicochemical treatment methods are often high and usually produce soil systems which are not suitable for agricultural or recreational purposes for a very long time. In contrast, the aforementioned biotechnological purification has the advantage of being a so-called "mild" treatment method, the ecological value of the soil to be cleaned up being maintained at the highest possible value and the cost aspect being considered acceptable compared to that of the energy-intensive physicochemical treatment methods.

In particular, so-called land farming as a biological reactor system is known from the prior art, and its type of reactor system is simple and relatively inexpensive in its execution (Veerkamp W., and Zewald C. A., Land + Water (now Milieutechniek), October 1985 and Zewald C. A. et al., PT/Civiele Techniek 39 (1984) no. 6 and the book Petroleum Microbiology, R. M. Atlas (ed.), Macmillan Publishing Company, New York, 1984, pp. 569-570).

According to this land farming method, contaminated soil is spread evenly over a plastic film in the open air or covered with a plastic film. The drainage water of the system is usually collected and, if necessary, treated. Active microorganisms, which are capable of breaking down the organic contaminants, may already be present in the contaminated soil or can be added to it. To optimize the treatment conditions, the soil can be cultivated, the surface of the contaminated soil can be provided with vegetation and the soil's water content and temperature can be regulated. The advantage of such a system is the low cost associated with it. However, an important drawback of this method is the variable reliability in view of the problems regarding the regulation/control of the soil inhomogeneities and the treatment thereof, and also the ecological parameters.

A second system comprises composting the contaminated soil (Zewald C. A. et al., PT/Civiele Techniek 39 (1984) no. 6). The most important differences from the above-described land farming method are an increased temperature and a greater operational intensity. The advantage of this latter system appears to be an increased biodegradation rate, while the most prominent drawback is the problem regarding the regulation/control of the soil inhomogeneities. An additional drawback can be the possible volatilization of the organic substances present in the

contaminated soil at the applied increased temperature, which in turn results in air pollution problems.

A characteristic example of a substance that can be quite difficult to remove from contaminated soil is hexachlorocyclohexane (HCH). It has been shown that substantial amounts of HCH are still present in high concentrations in soil that was contaminated by a chemical factory 30 years earlier (Slange, J., M. S. Thesis, LH Wageningen, 1984). Although it has been shown that HCH is biodegradable by means of mixed and pure microorganism cultures (Hill and McCarty, Water Pollution Control Federation Meeting, Kansas City, 1966; Haider, K. et al. Arch. Microbiol. 104, 1975, pp. 113-121 and Tu, C. M., Arc. Microbiol. 108, 1976, pp. 259-263), the microbial conversion of HCH in a natural environment appears to be highly limited by less-than-ideal conditions.

A semicontinuous or charge-based process has been found, which has the advantages of the simplicity of the land farming system without its drawbacks regarding the limited controllability. In particular, the invention involves a process for purifying soil contaminated with organic substances, the contaminated soil being continuously homogenized via reduction of the soil particles while being kept moving, and during this operation the contaminated soil is exposed to the action of microorganisms which can break down the organic substances. One preferably applies the procedural conditions so that optimum conditions are attained for the microorganisms. Examples of such favorable conditions are a temperature in the range of e.g. 20-30°C, and the addition to the contaminated soil of an amount of air (oxygen), preferably more than 5% vol., necessary for an aerobic microbial conversion, and also a necessary amount of water or perhaps nutrients necessary for the microorganisms, such as N and P in the form of ammonia and phosphate.

Homogenization of the contaminated soil strongly reduces the clods etc. present therein. In such soil, the contaminants present are also distributed as homogeneously as possible and their accessibility to microorganisms, which are capable of breaking down such contaminants, is optimal. Among other reasons, spreading the contaminants over the total amount of soil strongly reduces the toxicity of the contaminants, which will usually be concentrated in unhomogenized soil, so that the action of microorganisms is now optimized.

Establishing optimum conditions for the microorganisms in question makes possible an optimum culture of the microorganisms on the one hand, and an optimum degradation of the contaminant(s) on the other. Due to the optimum culture of the microorganisms, their number will multiply intensely, resulting in a very fast degradation of the organic contaminant(s). The

rate of such degradation is especially good compared to that of the known methods discussed above (land farming and composting).

Because of the very good homogenizing of the contaminated soil, which is continued during the treatment (almost) continuously, the mass transport factor is no longer the limiting factor as with the aforementioned known methods.

With the process according to the invention, one utilizes microorganisms already present in the soil or one inoculates, if necessary, the contaminated soil with cultivated (in a laboratory) soil microorganisms or active sludge etc. In this manner, one obtains purified soil which is acceptable and possibly valuable from an ecological perspective. An important advantage of the process according to the invention is the complete absence of by-products, which are often obtained with the physicochemical treatment systems.

Examples of organic contaminants that can be broken down by microorganisms are the substances listed in Table A below with the appurtenant microorganisms.

TABLE A

Substances	Organisms	Condition ^{a)}
hydrocarbons (petroleum)	soil, water and marine organisms such as <u>Pseudomonas</u> , <u>Achromobacter</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Micrococcus</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Vibrio</u> , <u>Acinobacter</u> , <u>Brevibacterium</u> , <u>Candida</u> , <u>Trichosporon cutaneum</u> , <u>Cunninghamella</u> , <u>Flavobacterium</u> , <u>Corynebacterium</u> , <u>Mycobacterium</u> , <u>Cladosporium</u> , <u>Aspergillus</u> , <u>Penicillium</u>	ae
branched alkanes	<u>P. aeruginosa</u> , <u>Corynebacterium</u> , <u>Brevibacterium</u>	ae
cyclic aliphatic hydrocarbons	<u>Pseudomonas</u> , soil microorganisms, mixed culture of <u>Mycobacterium</u> and <u>Arthrobacter</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Acinetobacter</u>	ae
aromatic hydrocarbons	soil microorganisms, <u>Pseudomonas</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Candida</u>	ae
polycyclic aromatic hydrocarbons	<u>Pseudomonas</u> , <u>Flavobacterium</u> , also various yeasts, fungi and algae	ae
n-butylbenzene, n-propylbenzene	<u>Pseudomonas</u>	ae
phenol, toluene, cresols	<u>Trichosporon cutaneum</u>	ae
phenol, cresols	<u>Bacillus stearothermophilus</u>	ae
phenol, benzoate	anaerobic microorganisms	an
phenol, benzoate, cresols, monohydroxybenzoates	anaerobic sludge, <u>Moraxella</u> , <u>Pseudomonas</u>	an
benzoate, hydroxybenzoates	<u>Rhodopseudomonas</u>	an
phthalate esters	<u>Pseudomonas acidovorans</u> , various soil microorganisms	ae
phthalate esters and phthalic acids	<u>Micrococcus</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Pseudomonas</u>	ae

TABLE A (continued)

Substances	Organisms	Condition ^{a)}
phthalic acids	mixed cultures	an
trichloromethane, bromodichloromethane, dibromochloromethane, tribromomethane	active sludge, ground water	an
dichloromethane	mixed culture, <u>Pseudomonas</u> , <u>Hyphomicrobium</u> , active sludge	ae
3-chlorobenzoate, 4-chlorobenzoate, 4-chlorophenol, 3-5-dichlorobenzoate, 4-fluorobenzoate	<u>Pseudomonas</u>	ae
2-fluorobenzoate	<u>Pseudomonas</u> , <u>Alcaligenes</u>	ae
4-fluorobenzoate	<u>Pseudomonas</u>	ae
2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol, 2,6-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol	soil organisms, <u>Pseudomonas</u> , <u>Alcaligenes</u>	ae
pentachlorophenol	mixed culture	ae
1,2,3- and 1,2,4-trichlorobenzene	soil organisms, mixed culture	ae
monochlorobenzoates, 3,4- dichlorobenzoate	sewage	ae
2-,3-,4-chlorobenzoate, 2-,3-,4-iodobenzoate, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5- dichlorobenzoate and 2,3,6-trichlorobenzoate	methanogenic combinations	an
2,4-dichlorophenoxy acetate, 3-methyl-4-chlorophenoxy acetate	<u>Achromobacter</u> , <u>Flavobacterium</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Pseudomonas</u>	ae
chlorophenoxy butyrates	<u>Nocardia opaca</u>	ae

TABLE A (continued)

Substances	Organisms	Condition ^{a)}
2,4,5-trichlorophenoxy acetate	<u>Pseudomonas cepacia</u>	ae
DDT	various bacteria, fungi and algae; <u>Pseudomonas</u> and <u>Fusarium</u>	an (ae)
lindane (gamma-HCH)	soil ecosystems, soil microorganisms; <u>Pseudomonas</u> , <u>Clostridium</u>	ae, an
aldrin	soil microorganisms	ae
dieldrin	<u>Pseudomonas</u> , <u>Bacillus</u> , <u>Trichoderma</u> , <u>Arthrobacter</u> , <u>Nocardia</u> , soil organisms	ae
2,2-dichloropropionate	<u>Pseudomonas</u>	ae
chloroacetate, fluoroacetate	<u>Pseudomonas</u> , <u>Moraxella</u>	ae
parathion	<u>Pseudomonas</u> , mixed cultures	ae
triazines	<u>Pseudomonas</u> , <u>lebsiella</u> [sic]	ae
phenyl urea	<u>Bacillus</u> , <u>Fusarium</u>	ae
carbamates	various microorganisms	ae
dioxins, e.g. dibenzo-p-dioxin, 1- and 2-chlorodibenzo-p- dioxin, 2,3-, 2,7- and 2,8- dichlorodibenzo-p-dioxin	<u>Beyerinckia</u>	ae
TCDD	various microbial cultures	ae
chlorinated biphenylene	<u>Alcaligenes</u> , <u>Acinetobacter</u> , <u>Achromobacter</u> , active sludge	ae

TABLE A (continued)

Substances	Organisms	Condition ^{a)}
cyanides	<u>Bacillus</u> , <u>Chromobacterium</u> , <u>Stemphilium</u> , active sludge	ae
nitriles, e.g. acetonitrile, propionitrile and acrylonitrile	<u>Pseudomonas</u> , <u>Corynebacterium</u> , <u>Nocardia</u> , <u>Brevibacterium</u>	ae

a) ae = aerobic; an = anaerobic

The process according to the invention is carried out in a bioconversion reactor, which is characterized by a container provided with at least one detachable lid that serves as a filling and emptying hole, and also with a series of baffles fitted to the inside wall of the container, the baffles having the shape of cutting elements on the side facing away from the container wall, and also with a drive mechanism which serves to rotate the container.

An embodiment of a reactor to be applied for carrying out the process according to the invention is shown in Figure 1. In particular, this reactor is characterized by a cylindrical container (1) provided with at least one detachable lid (2) which serves as a filling and emptying hole, and also with a spiral-shaped series of baffles (3) fitted to the inside wall of the container. This container further comprises feed openings (4) and (5) for feeding water, air, chemical additives etc. In addition, these openings are likewise suitable for taking samples, so that the progress of the process can be adequately monitored. Furthermore, the reactor according to the invention is provided with a drive mechanism (6) which serves to rotate the cylindrical container around the longitudinal axis.

Figure 2 illustrates a side view of a baffle (3), which has a knife-like shape (7) on the side facing away from the container wall and is additionally provided with wing-like elements (8) on at least one side.

Figure 3 illustrates a top view of part of the baffle (3), the wing-shaped elements (8) being clearly illustrated.

With regard to the dimensions of the reactor according to the invention, it should be pointed out that such dimensions can be large or small, depending on the desired capacity. The baffles present in the container have a height dependent on the inside diameter of the container, the height of which is preferably 5-20% of the inside diameter of the container. The height of the baffles is advantageously approximately 10% of the inside diameter of the container. The top side of the baffles is advantageously constructed in the form of knives or a saw, the height of the knife-shaped tips having a value of approximately $d/25$ (d = inside diameter of the container). The wing-shaped elements fitted to the side of the baffles, the elements of which serve to optimize the mixing of the contaminated soil, have a length of approximately $d/10$ and are advantageously fitted under an angle of $10-45^\circ$ with respect to the container wall. The pitch of the baffle spiral is approximately $0.5-2 \text{ m}/360^\circ$, preferably approximately $1 \text{ m}/360^\circ$.

The aforementioned measurements for the dimensions or constructions of the baffles and elements fitted to it for the optimum mixing and reduction of the contaminated soil can be adjusted to the properties of the soil to be purified, if necessary or desired.

The favorable results of the process according to the invention or the use of the above-discussed reactor according to the invention are elucidated in more detail by means of Figures 4-7 referred to in examples I-III.

EXAMPLE I

Figure 4 shows the degradation rate of hexachlorocyclohexane (HCH) in contaminated soil at a temperature of 30°C with the land farming method and the process according to the invention. With the process according to the invention, the contaminated soil is kept moving in a closed container and homogenized via reduction of the soil particles. For the parameters of the two processes, refer to Table B below.

TABLE B

Parameters	Reactor system	Land farming system
amount of treated soil	kilograms	kilograms
moisture content	suspension of 100 g dry substance/l	20% vol.
oxygen content	22% vol. (air)	22% vol. (air); deeper soil layers can have a lower oxygen content

From Figure 4 one can deduce that, using the process according to the invention, the HCH is completely removed in a period of 20-30 days. Compared to the degradation rate of HCH for the land farming system, which is likewise shown in Figure 4, one sees that a substantially better result is attained using the process according to the invention.

EXAMPLE II

Figure 5 shows the conversion rate of HCH at a temperature of 10°C, which is more realistic for conditions in the Netherlands, corresponding to the method described in example I. As shown in Figure 4, the conversion rate of HCH is substantially lower for both systems. However, the process according to the invention is far superior to the land farming system.

From the preceding discussion it is also evident that a mean temperature of more than 10°C is required for the degradation of HCH. Such temperature control can be easily realized in a reactor according to the invention. For this reason one can therefore state that the process according to

the invention, carried out in a reactor according to the invention, is far superior to the land farming system.

EXAMPLE III

Figures 6 and 7 show, in addition to a high homogenization rate and a temperature of 30°C, the influence of other parameters such as redox conditions, i.e. the amount of oxygen present in the contaminated soil (see Figure 6; oxygen content of 22% vol. for the aerobic microorganisms and 0% vol. for the anaerobic microorganisms), and also the addition of diverse types of microorganisms (see Figure 7; oxygen content of 22% vol. for the aerobic microorganisms and 0% vol. for the anaerobic microorganisms). From Figures 6 and 7 one can deduce that such parameters are important for a successful purification of contaminated soil. In this context it is clear that the regulation or control of such parameters is easier in a reactor according to the invention than with a land farming system.

For the purpose of illustration, Table C below lists some optimum conditions for HCH degradation.

TABLE C

Parameters	Value
temperature	20-30°C
oxygen content	10-20% vol. (air)
water content	40-60% vol.

CLAIMS

1. Process for purifying soil contaminated with organic substances by means of microorganisms, characterized in that one homogenizes and keeps moving the contaminated soil continuously under reduction of the soil particles, the soil being exposed to the action of microorganisms which can break down such organic substances.
2. Process according to Claim 1, characterized in that one optimizes the procedural conditions for the microorganisms.
3. Process according to Claim 2, characterized in that one heats the contaminated soil to a temperature in the range of 20-30°C.
4. Process according to Claim 2 or 3, characterized in that one adds an optimum amount of oxygen to the contaminated soil for an aerobic microbial conversion.
5. Process according to one or more of Claims 2-4, characterized in that one adds an optimum amount of water to the contaminated soil for the microbial conversion.
6. Process according to one or more of Claims 2-5, characterized in that one adds nutrients to the contaminated soil for the microorganisms such as nitrogen and phosphorus in the form of e.g. ammonia and phosphate.
7. Process according to one or more of Claims 1-6, characterized in that one inoculates the contaminated soil with additional cultures of soil microorganisms.
8. Bioconversion reactor, characterized by a container provided with at least one detachable lid which serves as a filling and emptying hole, and also with a series of baffles fitted to the inside wall of the container, these baffles having the shape of cutting elements on the side facing away from the container wall, and also by a drive mechanism suitable for rotating the container.
9. Reactor according to Claim 8, characterized by a horizontal cylindrical container (1) provided with at least one detachable lid (2) which serves as a filling and emptying hole, and also with a spiral-shaped series of baffles (3) fitted to the inside wall of the container, these baffles having the shape of cutting elements on the side facing away from the container wall, and also by a drive mechanism (6) suitable for rotating the container around the longitudinal axis.
10. Reactor according to Claim 8 or 9, characterized in that the baffles (3) present therein are provided with knife-shaped tips (7).

11. Reactor according to one or more of Claims 8-10, characterized in that the baffles (3) present in the container are provided with a wing-shaped element (8) on at least one side, almost perpendicular to the baffle.

12. Reactor according to Claim 11, characterized in that the wing-shaped element (8) is fitted under an angle of 10-45° with respect to the container wall.

13. Reactor according to one or more of the Claims 8-12, characterized in that the height of the baffle is a value of 5-20% of the inside diameter of the container, the height of the knife tips (7) is a value of 2-10% of the inside diameter of the container, and the length of the wing-shaped element (8) is a value of 5-15% of the inside diameter of the container.

14. Reactor according to one or more of the Claims 8-13, characterized in that the container wall is provided with sampling/feed openings (4) and (5).

fig-1

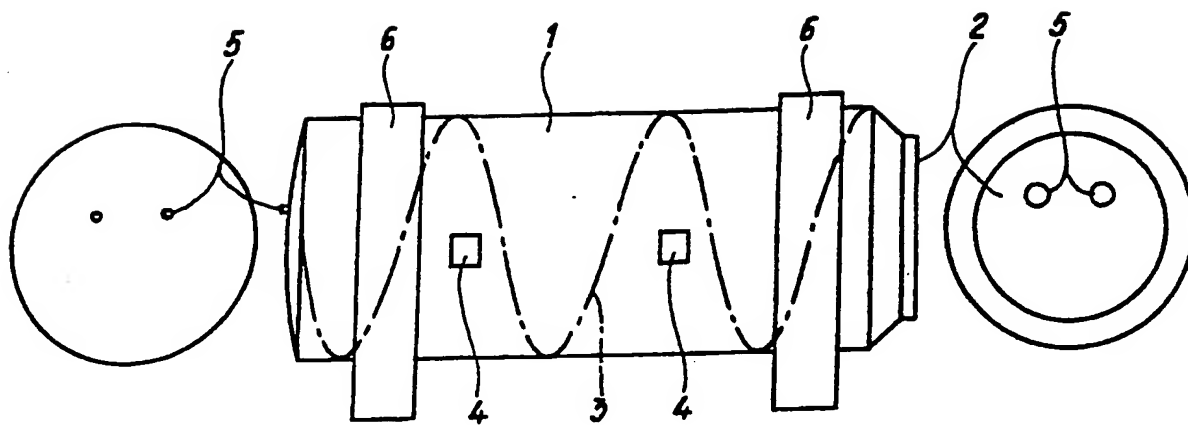


fig-2

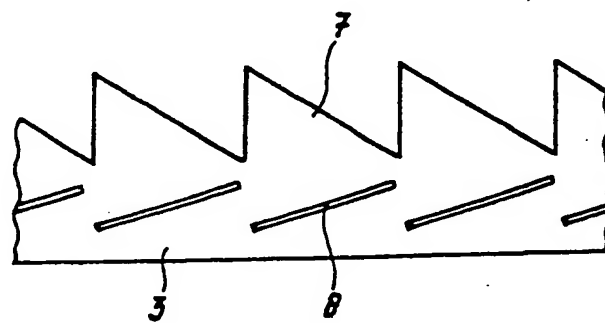


fig-3

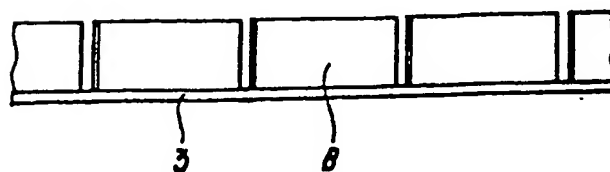


fig-4

Mineralization of HCH in a slurry and soil system at 30°C

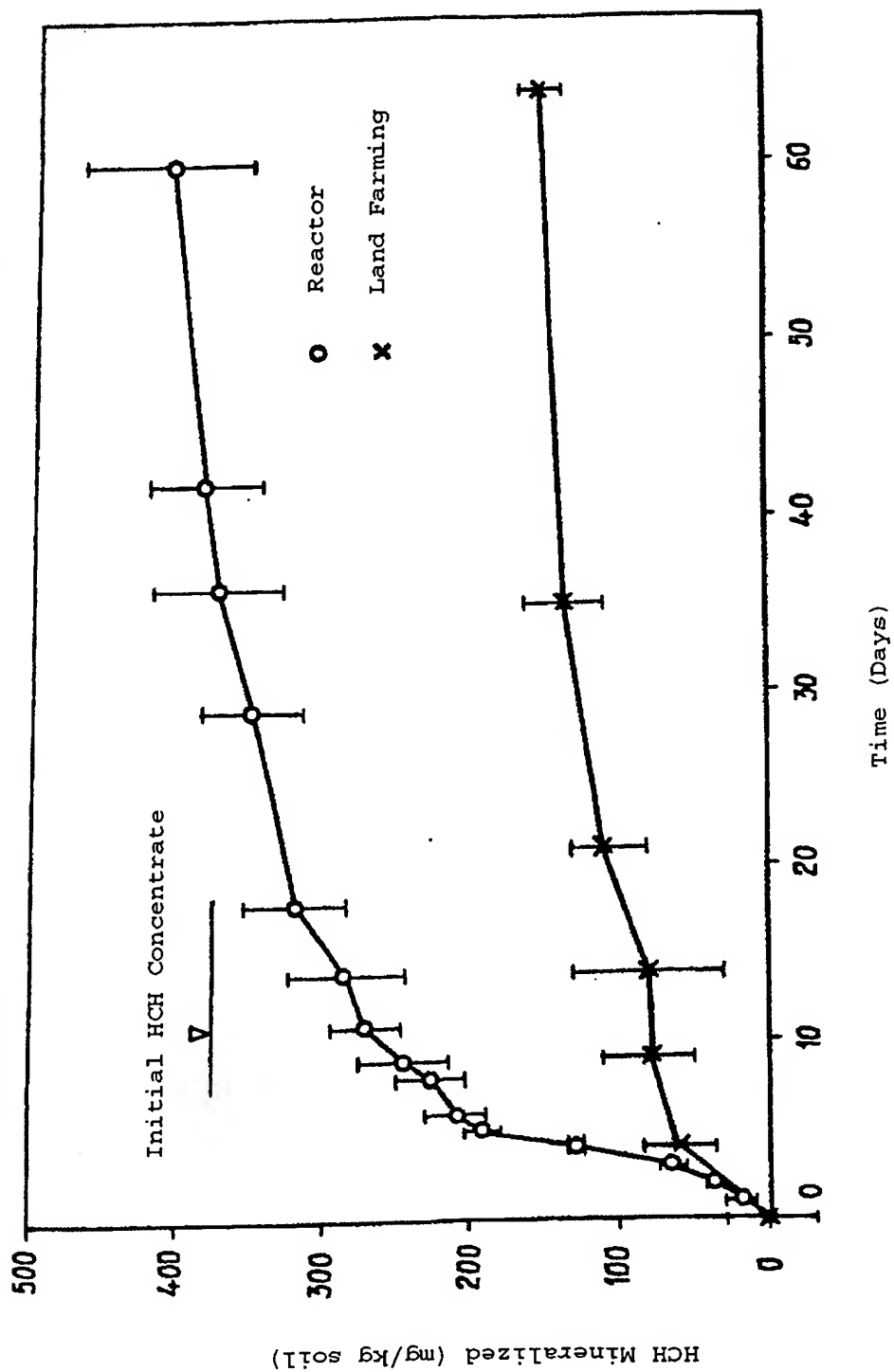


fig-5

Mineralization of HCH in a slurry and soil system at 30°C

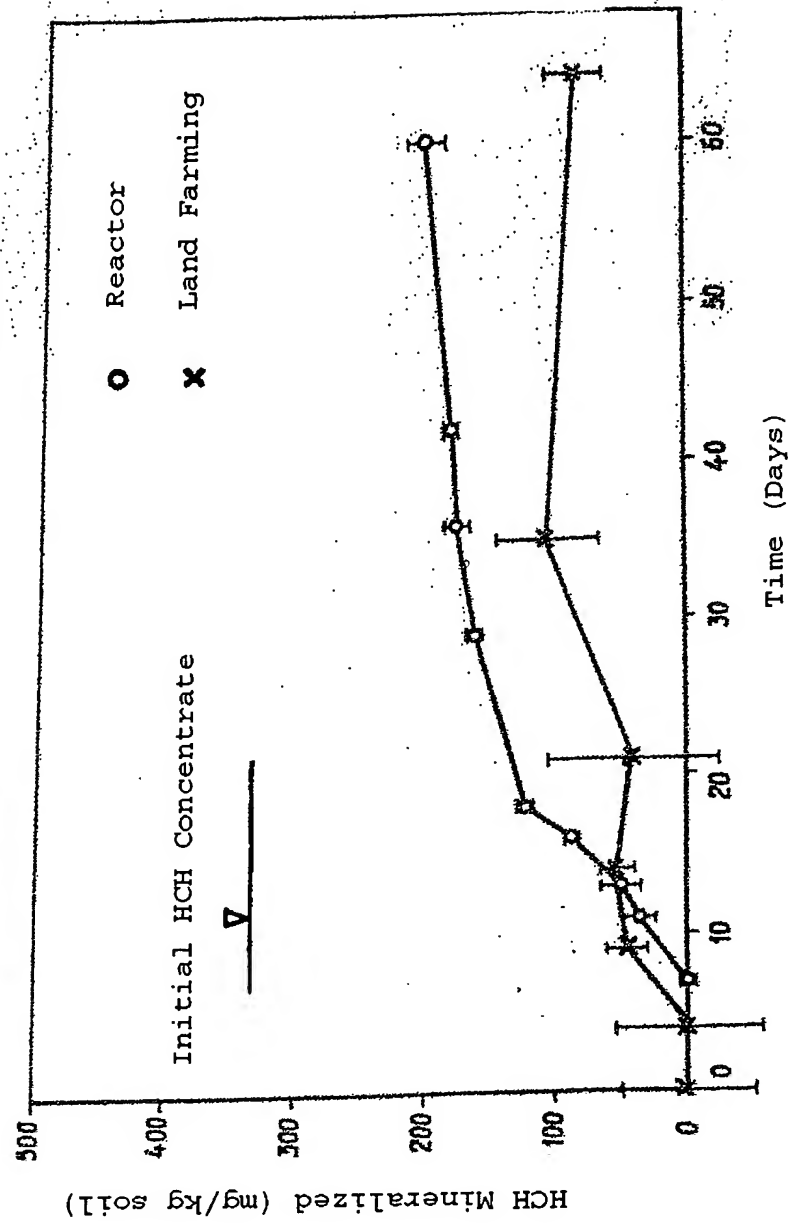


fig-6

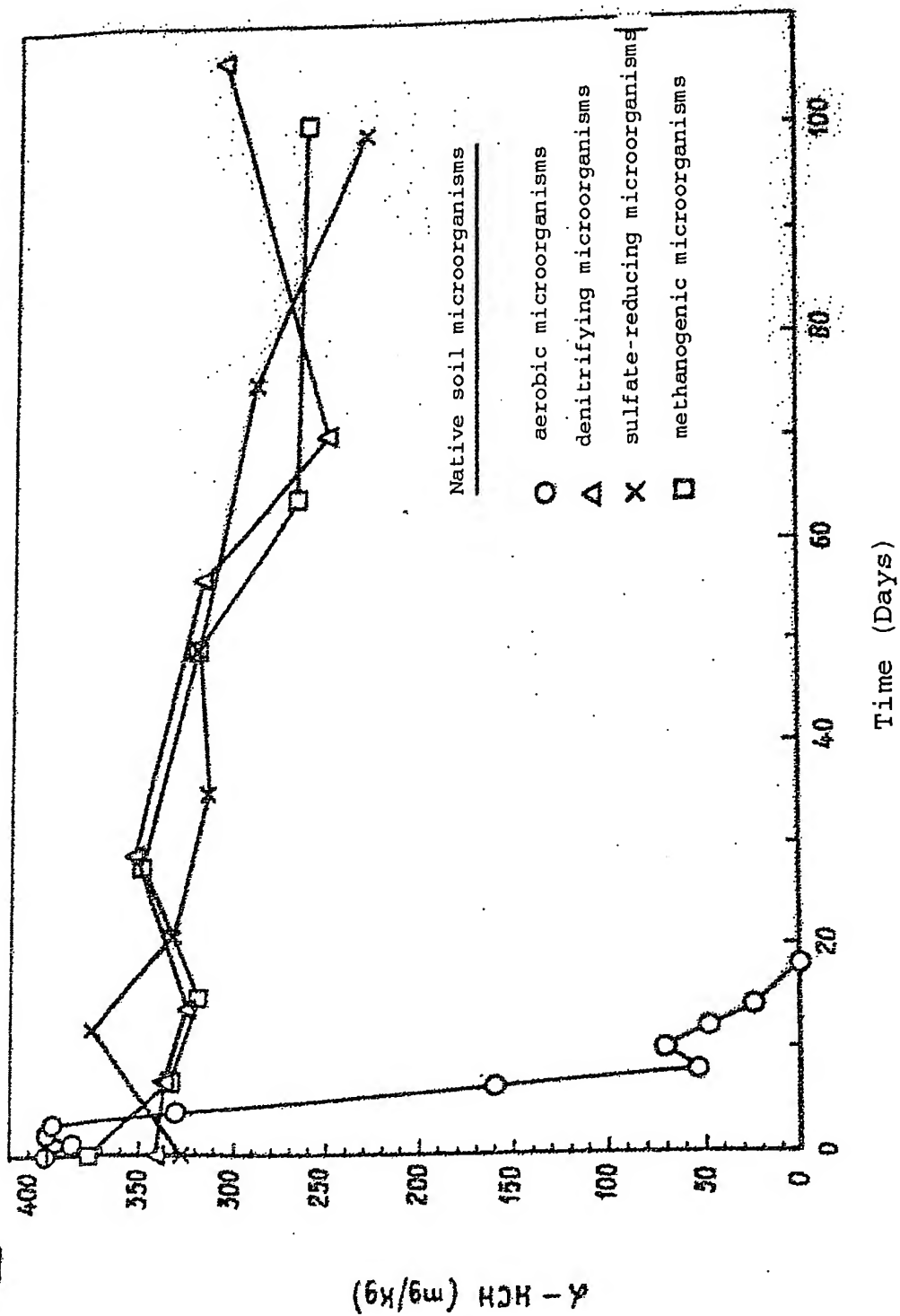
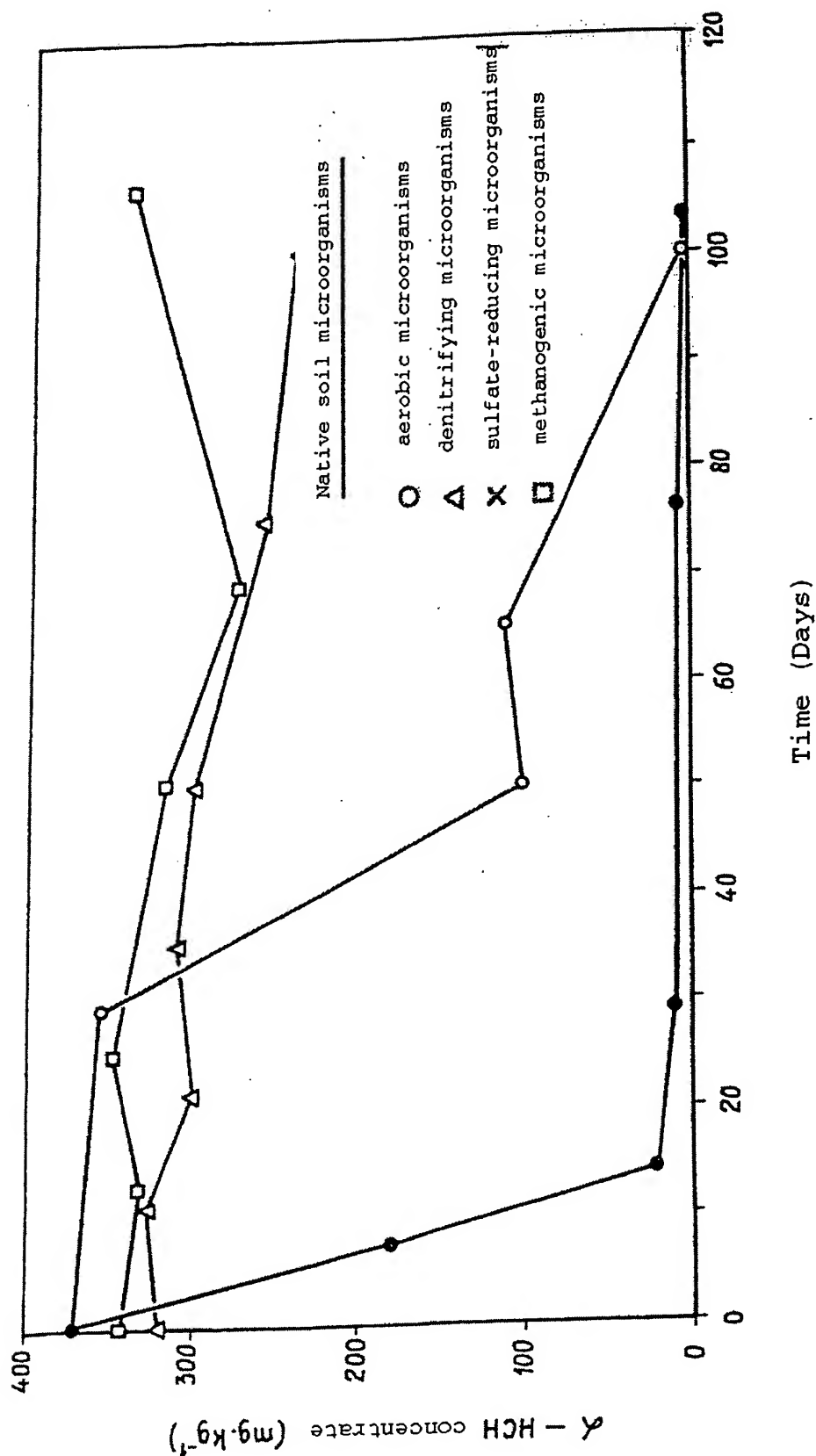


fig-7



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.